#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-058892

(43) Date of publication of application: 25.02.2000

(51)Int.CI.

H01L 31/04

(21)Application number: 11-151847

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

31.05.1999

(72)Inventor: TAWADA HIROKO

NAKAJIMA AKIHIKO YOSHIMI MASASHI

(30)Priority

Priority number: 10151049

Priority date: 01.06.1998

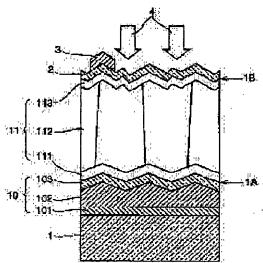
Priority country: JP

#### (54) SILICON BASED THIN FILM PHOTOELECTRIC CONVERTER

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the performance while reducing the cost of a photoelectric converter having a crystalline silicon based thin film photoelectric converting layer formed by a plasma CVD employing a low temperature process.

SOLUTION: The silicon based thin film photoelectric converter comprises a substrate 1, a rear surface electrode 10 having a light reflecting metallic film 102, at least one silicon based photoelectric converting unit 11, and a surface transparent electrode 2 wherein at least one of the light reflecting metallic film 102 or the surface transparent electrode 2 has a corrugated surface on the side of the silicon based photoelectric converting unit. Corrugation is in the range of 0.01–2  $\mu$  m and the pitch is in the range of 1–25 times of corrugation.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

### 許公報(4) 华 噩 ー は 8 (19) 日本国格群庁 (JP)

特開2000-58892 (11)特許出顧公開番号

(P2000-58892A)

(43)公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

デーゼコード (教教)		
	Œ,	ጃ .
•	\$	
	H01L 31/04	
F.	HOI	
		•
数例記号		
**		
	1/04	
G	H01L 31/04	
51) Int.C.	HOH	

(51) Int.Cl.?

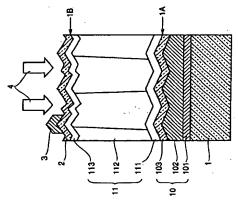
# 警査請求 未謝求 謝求項の数14 〇1、(全 9 頁)

(21)出版番号	特顧平11-151847	(71) 出版人 00000941	000000941
			備閒化学工業株式会社
(22) 出版日	平成11年5月31日(1999.5.31)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(72) 発明者	多粒田 格子
(31) 優先権主張番号 特閣平10-151049	特配平10-151049		兵庫県明石市西明石北町3丁目3-28-
(32) 優先日	平成10年6月1日(1998.6.1)		201
(33)優先權主張國	日本 (JP)	(72) 発明者	中
			兵庫県姫路市飾農区城南町1丁目20-3-
			503
		(72) 発明者	吉見 雅士
			兵庫県神戸市須磨区北蔣合1-1-324-
			403
		(74) 代理人 100064746	100064746
			井理士 榮見 久郎 (外2名)

## シリコン条導観光電変複装置 (54) [発明の名称]

[57] [要約]

ピッチが高低差より大きくかつその25倍以下の範囲内 1、光反射性金属膜102を有する裏面電極10、少な くとも 1つのシリコン系光電変換ユニット 1 1、および 前面透明電極2を含み、光反射性金属膜102および前 面透明電極2の少なくとも一方はシリコン系光電変換ユ ニット側の面において表面凹凸形状を有し、凹凸の高低 楚か $0.01\sim2$  $\mu$ mの範囲内にあるとともに、凹凸の 【堺題】 プラズマCVD法による低過プロセスを用い て形成される結晶質シリコン系薄膜光電変換層を含む光 【解決手段】 シリコン系薄膜光電変換装配は、基板 **電変換装置の低コスト化と商性能化を図る。** 



[特許額状の範囲]

**強、少なくとも1つのシリコン系光電変換ユニット、お** |請求項1] 基板、光反射性金属膜を有する裏面電

面凹凸構造を有し、凹凸の高低差かり. 0 1~2 μmの も1つはシリコン系光電変換ユニット側の面において装 **範囲内にあるとともに、凹凸のピッチが前記商低差より** 大きくかつその25倍以下の範囲内にあることを特徴と 前記光反射性金属膜および前記前面透明電極の少なくと **「るシリコン系薄膜光電変換装置。** 

**か0.01~2 / mの徳田内にあるとともに、凹凸のど** ッチが前記高低差より大きくかつその25倍以下の範囲 内にあることを特徴とする請求項1に記載のシリコン系 【羇水頃2】 前記光反射性金属膜のシリコン系光電変 換ユニット側の面が表面凹凸構造を有し、凹凸の髙低差 蒋膜光虹变换装配。

前記前面透明電極のシリコン系光電変換 ユニット側の面が装面凹凸構造を有し、凹凸の高低差が チか前記高低差より大きくかつその25倍以下の範囲内 0.01~2 AED 6個田内にあるとともに、凹凸のビッ にあることを特徴とする樹坎頃 1 に記載のシリコン系薄 膜光電変換装置。 【翻米四3】

【翻求項4】 前記光反射性金属膜と前記前面透明電極 の両者のシリコン系光電変換ユニット側の面が表面凹凸 かつその25倍以下の範囲内にあることを特徴とする額 構造を有し、凹凸の商低差が0.01~2μmの範囲内 にあるとともに、凹凸のピッチが前記高低差より大きく **求項1に記載のシリコン系薄膜光電変換装置。**  【精求項5】 前記光反射性金属膜または前記前面透明 電極のシリコン系光電変換ユニット側の面の表面凹凸構 造は実質的に鋭角的な突起を含まない曲線であることを 特徴とする糖求項1から4のいずれかに記載のシリコン 系薄膜光電変換装置。

【覇求項6】 前記光反射性金属膜または前記前面透明 造は実質的に屈曲点を含まない曲線であることを特徴と する額求項1から4のいずれかに記載のシリコン系海膜 **電極のシリコン系光電変換ユニット側の面の表面凹凸構** 光電変換装置。

ット側に透明導電性酸化膜を含むことを特徴とする請求 頃1から4のいずれかに記載のシリコン系薄膜光電変換 【請求項7】 前記裏面電極はシリコン系光電変換ユニ

【樹求項8】 前記光電変換ユニットの少なくとも1つ は1導電型圏と、結晶質シリコン系光電変換層と、逆導 電型層とを含むことを特徴とする請求項1から4のいず れかに記載のシリコン系薄膜光電変換装置。 00 nmの範囲内の波長の光に対して95%以上の高い 反射率を有することを特徴とする樹求頃 1から4のいず

れかに記載のシリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項9】 前記裏面電極中の金属膜は500~12

れを含む合金によって形成されていることを特徴とする 類求項 1 から 4 のいずれかい記載のシリコン系薄膜光電 u、A1、CuおよびPtから選択された1つまたはそ 前記裏面電極中の金属膜はAB、A [精水項10] 变换装置。

【請求項11】 前記裏面電極中の金属膜のうち、前記 透明導電性酸化膜との界面はAB、Au、A1、Cuお って形成されていることを特徴とする請求項7に記載の よびP t から選択された 1 つまたはそれを含む合金によ シリコン系導膜光電変換装配。

とを特徴とする樹水頃8に記載のシリコン系海膜光電変 と、その膜面に平行な(110)の優先結晶配向面を有 8 0 %以上の体積結晶化分率と、1 ~3 0 原子%の範囲 し、そのX級回折における(220)回折ピークに対す る (111) 回折ピークの強度比が0.2以下であるこ 【精求項12】 前記結晶質シリコン系光電変換層は4 00℃以下の下地温度の下に形成されたものであって、 内の水菜合有量と、 $0.5\sim 20~\mu$ mの範囲内の厚さ

【精求項13】 前記シリコン系光電変換装图は、前記 結晶質シリコン系光電変換阁を含む結晶質光電変換ユニ ットに加えて、非晶質シリコン系光電変換層を含む非晶 質光電変換ユニットの少なくとも 1 つが積層されたタン デム型であることを特徴とする請求項8に記載のシリコ ン系薄膜光電変換装置。 【請求項14】 光反射性金属膜を有する裏面電極、少 なくとも 1 つのシリコン系光電変換ユニット、および前 **団透明電極は基板上にこの順序で積層されることと特徴** とする糖求項 1 から 1 3のいずれかに記載のシリコン系 筹膜光電変換装置。

[発明の詳細な説明]

[0001]

関し、特に、シリコン系薄膜光電変換装置の低コスト化 【発明の属する技術分野】本発明は薄膜光電変換装置に と性能改善に関するものである。

ンや徴結晶シリコンのような結晶質シリコンを含む消模 を利用した光電変換装置の開発が精力的に行なわれてい る。これらの開発は、安価な基板上に低温プロセスで良 質の結晶質シリコン海膜を形成することによって光電変 【従来の技術】近年、シリコン薄膜、特に多結晶シリコ **換装置の低コスト化と商性能化を両立させようという試** みであり、太陽電池だけではなくて光センサ毎のさまざ まな光電変換装置への応用が期待されている。なお、本 の用語は、海膜光電変換装置の技術分野において通常用 いられているように、部分的に非晶質を含むものをも意 類明細掛において「多結晶」と「微結晶」と「結晶質」 味するものとする。 [0002]

【0003】しかし、光電変換層が薄膜である場合、そ の光吸収係数の小さな長波長領域の光に対して十分な吸

3

**-283432号公報などに関示されており、光電変換** (表面テクスチャ) 構造を設け、それによって光を光電 変換ユニット内へ散乱させ、さらに金属電極で反射され 表面テクスチャ構造を有する透明電極を含む光電変換装 た光を乱反射させる工夫もなされている。上記のように 图は、たとえば特公平6-12840号公報、特開平7 【0004】また、光入射側の透明電極にも表面凹凸 効率が向上することが記載されている。

コン系光電変換ユニットは、シリコン系薄膜からなる光 電変換層と導電型閥を含んでいる。不純物がドーブされ 光吸収を低減して光電変換層への入射光を増大させるた 【発明が解決しようとする課題】ところで、遊模多結晶 がって、このような光電変換に寄与しない不純物による めには、苺電型層の膜厚を必要最小限まで薄くすること シリコン太陽気池に代表的に用いられているようなシリ た苺電型層は、そのドープされた不純物による光吸収に よって光電変換層への入射光の減少を引き起こす。した

ましい乱反射を生じ得る表面凹凸構造を有する前面透明 な欠陥が生じやすく、得られる太陽電池の開放端電圧の [0006]このような状況下において、本発明者たち は、光電変換層内における光吸収を増大させるために好 電極や裏面電極を用いる場合に、それらに接する光電変 換ユニットにおける薄い導電型層に機械的および電気的 低下や短絡による歩留まりの低下を招くという問題があ ることを見出した。

な先行技術における課題に鑑み、本発明は、安価な基板 が使用可能な低温プロセスのみを用いて形成されるシリ コン系蔣膜光電変換装置において、開放端電圧の低下や 生産歩留まりの低下を招くことなく光閉じ込め効果によ 【0007】本発明者たちによって見出されたこのよう る光電変換特性の改善を図ることを目的としている。 [0008]

图をプラズマ C V D 法にて低温で形成するシリコン系薄 **摸光電変換装置においては、裏面電極または前面透明電** 「課題を解決するための手段」本発明者たちが見出した 上述の課題を解決すべく検討を重ねた結果、光電変換ユ **ニットに合まれる半導体接合を構成するすくての半導体** 極の光電変換ユニット側の面に形成される表面凹凸構造 における凹凸の高低差とピッチを制御することによっ

て、高い朋放端電圧を得ることができかつ光電変換圏に おける光吸収量が増大する高性能の薄膜光電変換装置が 得られることが見出された。

含む光電変換層の場合十分な吸収を生じない。このよう

収が生じず、光電変換層における光電変換量がその膜厚 によって制限されることになる。特に結晶質シリコンを なことから、光電変換層を含む光電変換ユニットに入射 した光をより有効に利用するために、光反射率の高い金 **聶層を光電変換ユニットの裏側に設け、この金属層に表** 面凹凸(表面テクスチャ)構造を設けることによって光

【0009】すなわち、本発明によるシリコン系薄膜光 極、少なくとも1つのシリコン系光電変換ユニット、お よび前面透明電極を含み、光反射性金属膜および前面透 明電極の少なくとも一方はシリコン系光館変換ユニット 関の面において表面凹凸構造を有し、凹凸の高低差か 電変換装配は、基板、光反射性金属膜を有する裏面電

を光電変換ユニット内へ散乱反射させる工夫がなされて

 $0.01 \sim 2 \mu$ mの範囲内にあるとともに、凹凸のビッ チが商低差より大きくかつその25倍以下の範囲内にあ ることを特徴としている。ここで、表面の凹凸の高低差 とは凸部と凹部の高さの差の平均値を扱わし、ピッチと は隣接する凸部と凸部または凹部と凹部の間の平均距離 を扱わしている。

**低差か0.01∼2μmの範囲内にあるとともに、凹凸** 【0010】本発明では光反射性金属膜のシリコン系光 電変換ユニット側の面が表面凹凸構造を有し、凹凸の高 のピッチが前記砧伍差より大きくかつその25倍以下の 筑田内にあることを特徴とするシリコン系薄膜光電変換 **複图であってよい。** 

0000

【0011】また、前面透明電極のシリコン系光電変換 ニット側の面が表面凹凸構造を有し、凹凸の高低差が 0.01~2 mmの範囲内にあるとともに、凹凸のビッ チか前記商低差より大きくかつその25倍以下の範囲内 にあることを特徴とするシリコン系薄膜光ជ変換装置で あってよい。

表面凹凸構造を有し、凹凸の高低差が0.01~2 mm 【0012】これらの太陽電池は光反射性金属膜と前面 透明電極の両者のシリコン系光電変換ユニット側の面が の範囲内にあるとともに、凹凸のピッチが前配高低差よ り大きくかつその25倍以下の範囲内にあることを特徴 【0013】光反射性金属膜または前面透明電極のシリ コン系光電変換ユニット側の面の表面凹凸構造は、実質 的に鋭角的な突起を含まない曲線であることが好まし とするシリコン系薄膜光電変換装置であってもよい。

[0014]また、光反射性金属膜または前面迸明電極 は、実質的に屈曲点を含まない曲線であることが好まし ハ。なお屈曲点とは曲線の傾きが不連続的に変化する点 のシリコン系光電変換ユニット側の面の表面凹凸構造

[0015]ところで、金属層とその上の酸化亜鉛(Z リコン系光電変換ユニットを堆積させた光電変換装置が 近年数多く試みられており、たとえば特開平3-994 nO)等の透明導電性酸化物層とを含む裏面電極上にシ 77;特開平7-263731;IEEE 1st World Conf. 4) ; Applied Physics Letters, Vol. 70, p. 2975 (1 997) などにおいて報告されている。このように、裏面 on Photovoltaic Energy Conversion, p. 405 (199

ン系光電変換ユニットの間に透明導電性酸化膜が含まれ 電極の金属層とシリコン系光電変換ユニットとの間に遊 明導電性酸化物層を介在させることによって、それらの 間の熱膨張係数の相違による熱重みを緩和し、かつ金属 ることを防止し得る。その結果、得られる光電変換装置 の歩留まりと信頼性が向上するのみならず、光感度が改 原子がシリコン系光電変換ユニット内へ拡散して混入す 本発明においても、このように光反射性金属膜とシリコ **善されて光電変換特性も向上することが知られている。** 

[0016] 本発明において、光電変換ユニットの少な くとも 1つが 1 均電型層と、結晶質シリコン系光電変換 **問と、逆導電型層とを含む場合に本発明の効果が顕著に**  【0017】本発明による光電変換装置において、金属 **模は、500~1200mmの範囲内の波長の光に対し** [0018] より具体的には、金属膜は、AB、Au、 て95%以上の高い反射率を有することが好ましい。

ットの間に透明導電性酸化膜が含まれている場合、金属 膜のうち、透明導電性酸化膜との界面はAB、Au、A l、CuおよびPtから選択された1つまたはそれを含 A1、CuおよびPtから遊択された1つまたはそれを 【0019】光反射性金属膜とシリコン系光電変換ユニ 含む合金によって形成されていることが好ましい。 む合金によって形成されていることが好ましい。

それは400℃以下の下地温度の下に形成されたも のであって、80%以上の体徴結晶化分率と、1~30 原子%の範囲内の水素含有量と、0.5~20μmの範 囲内の厚さと、その膜面に平行な(110)の優先結晶 配向面を有し、そのX線回折における(220)回折ビ **一クに対する(111)回析ピークの強度比が0.2以** 【0020】結晶質シリコン系光電変換層を用いる場 下であることが好ましい。

非晶質シリコン系光電変換層を含む光電変換ユニットの [0021]また、本発明の光電変換装置は、結晶質シ 少なくとも 1 つが街層されたタンデム型にされていても リコン系光電変換層を含む光電変換ユニットに加えて、

**つのシリコン系光電変換ユニット、および前面透明電極** 【0022】本発明によるシリコン系蒋膜光電変換装置 では、光反射性金属膜を有する裏面電極、少なくとも1 を基板上にこの頃序で積層されていてもよい。

[0023]

て、本発明の第1の実施の形態によるシリコン系薄膜光 電変換装置が説明される。この光電変換装置の基板 1 に 【発明の実施の形態】図1の模式的な断面図を参照し は、ステンレス等の金属、有機フィルム、セラミック 【0024】基板1上に配配される裏面電極10とし ス、または低陶点の安価なガラス等が用いられ得る。

て、光反射性金属膜102が形成される。裏面電極10

としては光反射性金属膜102と透明導電性酸化膜10 真空蒸着またはスパッタ等の方法によって基板1上に形 成することができる。反射性金属膜102は、Ag、A えば、ガラス基板1上に光反射性の高いAg图102を 100~330℃の範囲内の基板攝度、より好ましくは 200~300℃の基板温度の下に真空蒸増法によって 1 個 1 0 1 を挿入することにより、ガラス基板 1 と A g お、このようなTi磨101も、蒸着またはスパッタに よって形成することができる。透明導電性酸化膜103 0 2との間に 2 0~5 0 nmの範囲内の厚さを有するT u、A1、CuおよびPtから選択された1つまたはそ **れを含む合金によって形成されることが好ましい。たと** 形成することができる。また、ガラス基板1とAg周1 3を含む複合層が好ましい。光反射性金属膜102は、 图102との間の付着性を向上させることができる。 としては酸化亜鉛が好ましい。

よって凹凸構造に加工し、その凹凸構造を自分自身の上 【0025】反射性金属膜102の上表面における凹凸 に凹凸表面を有する透明等電性酸化物層(図示せず)を **堆積した後に、その凹凸構造を自分自身の上表面に伝達** し得るような薄い金属膜102を形成することによって 数面に伝達し得るような薄い金属膜102を形成するこ とによって得ることができる。この代わりに、基板1上 構造は、たとえば、基板1の表面を予めエッチング等に も得られる。

角的な突起を含まないことが好ましく、実質的に屈曲点 面凹凸構造は、金属膜102の断面のTEM (透過型電 子顕微鏡)写真やAFM(原子間力顕微鏡)による装面 [0026] 光反射性金属膜 102の表面凹凸構造にお ともに、凹凸のピッチはその商低差より大きくて25倍 しく、0.01~0.5 4がさらに好ましく、0.02 ~0. 1 ムが特に好ましい。凹凸のピッチの具体的範囲 は0.3~1 µにあることが好ましく、0.5~0.8 **ルにあることがより好ましい。また、凹凸断面形状は鋭** を含まないことがさらに好ましい。なお、このような表 **ける凹凸の商低差は0.01~2μmの範囲内にあると** 以下である。凹凸の高低差は0.01~1μかより好ま 現察によって測定され得る。

て、凹凸の高低差かピッチに対して大き過ぎれば凹部と 5部の角度が鋭くなり、その上に堆積されるシリコン系 ず、最終的に得られる光電変換装置の開放端電圧や製造 [0027] 反射性金属膜 102の装面凹凸構造におい 歩留まりの低下を招く。すなわち、反射性金属膜102 最適値が存在し、凹凸の高低差に対して十分な間隔のピ の表面凹凸構造における凹凸の髙低差とピッチに関して ッチを付与して凹部と凸部の角度を綴やかにすることに このような知見に基づいて、本発明で規定するような高 **瓦差とピッチを含む表面凹凸構造を有する光反射性金属** よって、高い開放端電圧が得られることが見出された。 光電変換ユニット中の半導体接合の形成がうまくいか

3

図102を利用することによって、関放端庭圧の低下や製造を留まりの低下を伴うことなく、光明じ込め効果を改善して高性能の光電変換装配を得ることができる。 [0028] 光反射性金両膜102上に形成される透明 場面性酸化膜103は、1T0、Sn02、Zn0等から遊伏された少なくとも1以上の層から形成される近明 りがましく、中でもZn0を主成分とする膜が特に好ましい。光電変換ユニット11に解接して配置される透明 お現性酸化膜103の平均結晶粒度は100m以上であることが領まれる。なお、Zn0を主成分とする過明等直接を膜103を形成することが選まれる。なお、Zn0を主成分とする過明等に関わた膜103の膜呼は50nm~1μmの範囲内にあることが発まれる。なお、Zn0を主成分とする過明等に関わた度103の膜呼は50nm~1μmの範囲内にあることが好ましく、その比板抗は1.5×10-00。

(0029) 裏面電極10上には、シリコン系光電変換ユニット11が形成される。この光電変換ユニット11 に含まれるすべての半等体層が、400℃以下の下地温度の条件の下にプラズマCVD法によって推倒される。 プラズマCVD法としては、一般によく知られている平行平板型のRFプラズマCVDを開い得る他、周波数が 150MH2以下のRF符からVHF符までの高周波電源を利用するプラズマCVDを用い行もよい。

[0030] 裏面電極10上には、まず光電変換ユニッ ト11に含まれる1導電型圏111が堆積される。この 1 時電型圏 1 1 1 としては、たとえば専電型決定不純物 原子であるリンがドーブされたn型シリコン系薄膜、ま たはポロンがドープされたり型シリコン系薄膜などが用 いられ得る。しかし、この1苺電型層111についての これらの条件は限定的なものではなく、不純物原子とし の他に非晶質シリコンカーバイドや非晶質シリコンゲル マニウム等の合金材料の他に、多結晶もしくは部分的に 非品質を含む微結晶のシリコンまたはその合金材料を用 いることもできる。なお、盛まれる場合には、堆積され たこのような1 導電型図111にパルスレーザ光を照射 することにより、その結晶化分率や導電型決定不純物原 た、1苺電型層111の材料としては、非晶質シリコン ては、たとえばn型層においては窒素等でもよい。ま 子によるキャリア資度を制御することもできる。

[0032]このような光電変換層112の厚さは0.1~204mの範囲内にある。非晶質シリコン系薄膜光電変換層112の場合はその厚さか0.1~24mの範囲にあることが好ましく、0.15~0.54mの範囲にあることが好ました。0.15~0.54mの範囲にあることが好ました。他方、結晶質光電変換超112としての必要かつ十分な膜牙の範囲は1.2としての必要かつ十分表膜子の範囲は1.5~204平では高点が表情はたは不活性化させる水素原子を含く合う、その水素合理は1~30原子%の範囲内にある。含らに、結晶質シリコン系導膜光電変換面112に含まれる結晶粒の多くは下地層から上方に柱状に延びて成長しており、その機画に平行に(110)の低光結晶配向面を有し、そのX親回折における(220)回

**ドアークに対する(111)回作アークの強度比は0.** 

2以下であることが好ましい。

[0033]光電変換圏112上には、1等電型圏111とには逆タイプの逆等電型圏113としてのシリコン系 薄膜が堆積される。この逆等電型圏113としては、た とえば等電型決定不純物原子であるボロンがドープされ たり型シリコン系薄膜、またはリンがドープされた n型 シリコン系薄膜などが用い、この逆等電型図113につい が展が好ました。しかし、この逆等電型図113につい でのこれらの条件は限定的なものではなく、不統物原子 としては、たとえばり型圏においてはアルミニウム等で もよい。また、逆導電型図113の材料しては、非晶 関シリコンの他に非晶質シリコンカーバイドや非晶質 関シリコンの他に非晶質を含む線結晶のシリコンガル 国もしくは部分的に非晶質を含む線結晶のシリコンまた はその合金材料を用いることもできる。

【0034】ここで、裏面電極10の表面14が実質的に平型である場合でも、その上に推倒される光電変換2コーット11が結晶質光電変換2である場合には、その上面1Bには微細な凹凸を含む表面14か凹凸テクスチャ構造を有する場合、光電変換2コーット11の上面1 20テクスキャ構造にはける微細な凹凸のピッチは、第電変換212かそれに比べて小さくなっている。これは、光電変換212かそれに比べて小さくなっている。これは、光電変換2112かそれに比べて小さくなっている。これは、光電変換2112かを和推時に自然に凹凸テクスチャ構造を生じることによるものであり、これによって、光電変換2112かその推時に自然が、これによって、光電変換2コート11の上面1Bが、広範囲の波長領域の入野光を脱ることによるものであり、これによって、光電変換212とかの表り、なも間に込め効果も大きくなる。

【0035】光電変換ユニット11の抽面が終了した後 に、ITO、SnOg および2n0から選択された1以 上の層を含む透明等電性酸化膜が前面透明電極2として 形成される。光電変換ユニット11が装面凹凸構造を有 する場合、前面透明電極2の光電変換コニット11の地の面に

はその装面凹凸構造に従った凹凸構造が形成される。また、前面透明電極2自体も、その製版時に表面に凹凸構造を生じる傾向を有している。前面透明電極2の光電変換ユニット側の面も凹凸の高低差かり。01~2μmの 範囲内にあるとともに、凹凸のピッチがその高低差より大きくかつ25倍以下の範囲内にあることが好ましい。

[0036]なお、本発明の第1の実施の形態において、反射性金属模102または前面送明電極2のいずれか一方あるいは双方が前述の凹凸の高低差とピッチを有していれば本発明の効果が発現する。図1の薄膜光電変換装置の場合、反射性金属模102が前述の凹凸の高低。差とピッチを有する場合に本発明の効果はもっとも大きく発現される。この場合、前面透明電極2は反射性金属模102と同様な凹凸の高低差とピッチを有するか、さらに微細な凹凸時端を有することが好ましい。

[0037] さらに、この前面海明電極2上のグリッド 電極3として、A1、Ag、Au、CuおよびPtから 選択された少なくとも1以上の金属またはこれらの合金 の層を含む樽型状の金属電極が形成されて、光電変換数 国が完成する。このようなシリコン系薄膜光電変換装置において、光電変換されるへき光4は前面過過過過過

**得る第2の実施の形態によるシリコン系薄膜光電変換装** 番号は互いに対応する部分を示している。図2の薄膜光 材料のうち、透過率、導電率および化学安定性の観点か コン系薄膜光電変換ユニット11が形成される。光電変 ットと同様のものが用いられ得る。光入射倒の導電型層 置を示している。なお、図1と2において、同一の参照 電変換装置では、ガラス等の透明な基板 1 上に前面透明 電極2か形成される。光電変換されるべき光4は透明な 基板1側から入射される。前面透明電極2の材料として の層を含む透明導電性酸化膜が用いられうる。これらの 換ユニット11としては、図1に示された光電変換ユニ 【0038】図2は、図1の第1の実施の形態に代わり はITO、SnO2およびZnOから選択される1以上 らはSnO2が特に好道であり、加工性、導電率および って基板1上に形成され得る。前面透明館極2上にシリ は、真空蒸着、熱CVDまたはスパッタなどの方法によ 进過率の観点からはITOも好適である。通明電極2 113としてはp型が好ましい。

【0039】光電変換ユニット11上に裏面電値10として、光反射性金原膜102か形成される。しかし、嚢面電極10としては、光反射性金属膜102と透明導電性酸化膜103を含む複合膜が好ましい。すなわち、嚢晶電砲10も、図1に示されたのと同様のものが用いら

【0040】図2の薄膜光電変換数配の場合、前面透明電極2かシリコン系薄膜光電変換ユニット11個の面において表面凹凸構造を有し、凹凸の高低差が0.01~2 μmの範囲内にあるとともに、凹凸のビッチかその高

佐差より大きくかつ25倍以下の範囲内にあるときに本発明の効果が配も大きく発現される。この場合、反射性金属限102は前面透明電極2と同様な凹凸の高低差と、デッチを有するか、さらに微細な凹凸構造を有すること

(0041)このような前面透明電極の表面凹凸構造は、基板1の表面にエッチングなどにより凹凸構造を形成し、その上に等い透明電極2を形成して、透明電極2の表面を基板1の凹凸構造に沿った凹凸構造にする方法、基板1上に急峻な凹凸装面を有する透明電極固を推りた後に、超元雰囲気下などでエッチング処理、ブラズマ処理、電子線処理、コロナ処理などにより所望の緩やかな凹凸構造に加工する方法。または急峻な凹凸表面を有する、NO2からなる下層上に2nO等の他の導電層からなる固を形成することによって装面を緩やかな凹凸構造にする方法等によって得られる。

(0042)たとえば、まず下地基板1の温度を約350℃以上、好ましくは約450~550℃に設定し、SnC1402、CH30H、HF、H20などを原料として特圧熱CVDによりSnO2からなる選明電極2を形成する。SnO2の場合、たとえば存圧解CVD時に基板温度を各傾斜の場合を変化させることによって表面の凹凸構造をある程度顕離することができる。また、SnO2型に乙和層を蒸増した後、HC1などを用いてエッナングすることにより、所題の穏やかな凹凸構造を係得ることができる。この際、Zn蒸管程を変えてエッチングを変化させることにより、表面凹凸構造を顕発することができる。この際、Zn蒸管程を変えてエッチンでを変化させることにより、表面凹凸構造を顕発することができる。この際、Zn蒸管程を変えてエッチることができる。この際、Zn蒸管程を変えてエッチ

【0043】次に、図3の模式的な断面図を参照して、 本発明の第3の実施の形態によるタンデム型シリコン系 薄膜光電変換装置か説明される。図3のタンデム型光電 変換装置においては、基板1上の複数の图201~20 3および211~213が、図1の基板1上の複数の図 101~103および111~113に対応して同様に 形成される。

【0044】しかし、図3のタンデム型光電交換板配においては、後方光電交換コニットとして結晶質シリコン系光電交換日を含む類1のコニットと1を用い、この上さらに囲わて形成される。第2の光電交換コニット22がは、プラズマCVD法にて順次推倒された第1時電型の 後結晶または非晶質のシリコン系薄膜221、実質的に具性半等体である非晶質シリコン系薄膜221、実質的に具性半等体である非晶質シリコン系薄膜221、実質的に具性半等体である非晶質シリコン系薄膜223を含んでいる。第2の光電変換コニット22上には、前面透明電極2および簡型金属電極3か図1のもようなタンデム型光電変換装图的完成する。

[0045] 図4は、図3の第3の実施の形態に代わり得る第4の実施の形態によるタンデム型光電変換装置を

その膜厚は1.5μmにされた。この結晶質光電変換圏 れた水素含有量は2.3原子%であり、X線回折におけ

112において、2次イオン質量分析法によって求めら る (220) 回折 ピークに対する (111) 回作 ピーク 【0049】このような実施例1による光電変換装置に 入射光4としてAM1.5の光を100mW/cm2の

示している。図3と4の光電変換装置の関係は、図1と 2の関係に類似しており、図3と4中の同一の参照類与 は互いに対応する部分を表わしている。

[0046]以下において、本発明のいくつかの実施例 こよるシリコン系薄膜光電変換装置が比較例による光電 変換装置とともに説明される。

の強度比は0.084であった。

【0047】 (実施例1) 図1を参照して説明された第 |の実施の形態に対応して、シリコン系薄膜光電変換装 **団が実施例1として作製された。この実施例1において** は、ガラス基板1上に裏面電極10か形成された。裏面 電極10は、頃次堆積された厚さ20nmのTi周10 1、厚き300nmのAg图102、および厚き100 nmのZnO層103を含んでいる。これらのうち、光 って堆積された。裏面電極10上には、シリコン系薄膜 **光電変換ユニット11に含まれるn型層111、ノンド** ープの結晶質シリコン系光電変換層112、およびp型 た、光電変換ユニット11上の前面電極2としては厚さ 80mmの透明等電性ITO膜が形成され、その上に電 反射性金属膜として働くAg图102は、真空蒸着によ 智113がブラズマCVD法によって形成された。ま 流取出し用の櫛型Ag電極3が形成された。

例2~5および比較例1~2においては、光反射性金属

【0050】 (奥施例2~5および比較例1~2) 奥施 蔣膜であるAg磨102を形成する際の下地温度と蒸営 **悪度を変化させることによってその表面凹凸状態が穏々** 

光量で開射したときの出力特性においては、関放端電圧

が0. 550V、短絡観流密度が22. 5mA/c

m<sup>2</sup>、曲線因子が76.8%、そして変換効率が9.5

0%であった。

に変えられたこと以外は、実施例1と同じ方法と条件の **下でシリコン系薄膜光電変換装置が作製された。得られ**  の光電変換特性とともに表1に示されている。なお、妻

1においては、実施例1に関する結果も示されている。

[0051]

ピッチ、およびピッチ/高低豊か、光電変換装置の種々

たAS層102の表面凹凸構造における凹凸の高低差。

【0048】光電変換ユニット11に含まれるノンドー プの結晶質シリコン系光電変換層112は300℃の下 也温度の下でRFプラズマCVD法によって堆積され、

S 25 E 74.5 7.22 8 21.0 22.2 C C C 23.7 0.530 0.482 0.511 벋 ε アッチ /四篇 8.0 21.8 13.2 a アッチ 8 9 8 505 Ę გ <del>\$</del> 内板口 122 1 d 2 33 8 比级到 比较例2 なだった 25391 17 CT (112 NI CONTRACT SCIENTS

[0052] 図5のグラフでは、奥施例1~3による光 ち、このグラフにおいて、僧翰は光の波長を表わし、縦 置における分光感度特性を表わしている。なお、いずれ の厚さが比較的薄い1.5 μmに設定されたのは、60 0~1000nmの長波長領域における光明じ込め効果 **電変換装置における光吸収特性が示されている。すなわ** た、実線の曲線A、点線の曲線Bおよび一点鎖線の曲線 Cは、それぞれ実施例 1、2および3による光電変換装 の実施例と比較例においても、結晶質光電変換图112 [0053] 表1と図5のグラフから理解されるよう **油は光電変換装置の外部量子効率を表わしている。ま** の影響を大きくして確認しやすくするためである。

量子効率が高くなっており、これは光閉じ込め効果が商 まっていることを表わしている。

おらず、A B 層 1 0 2 の表面凹凸におけるピッチ/商低 差の比率が約10~20の範囲内で比較的高い値を示し 図5に示された分光感度特性の傾向と必ずしも一致して [0054] 他方、表1に示されている開放端電圧は、

らの比較例においても、よりなだらかな表面凹凸を含む A g 層 1 0 2 の表面凹凸におけるピッチ/高低差の比率 が極端に小さな場合と大きい場合が示されている。これ 比較例2の方が、高い開放端電圧値を示している。ただ し、図5に示されているのと同様な分光密度特性の測定 結果によれば、比較例2の方が比較例1に比べて光閉じ 込め効果が低くなっていた。また、原因は明らかではな [0055]ところで、比較例1と2では、それぞれ、

に、Ag图102の装面凹凸におけるピッチ/商低差の

**七率が小さくなるほど、すなわち表面の凹凸が激しくな** 5ほど600~1000nmの長波長領域における外部

**史施例に比べて却って光閉じ込め効果が低くなるという** ハか、比較例 1のように表面凹凸状態が激し過ぎても、

**侍より大きくて25倍以下であることが好ましく、4~** めにある程度凹凸構造を有することが望まれるが、その ば、その上に形成される光電変換ユニット11内の半導 **圧や製造歩留まりの低下を招くことになる。このような わち、その表面凹凸状態は、0.01~2μmの範囲内** 【0056】以上のように、光を反射する金属薄膜10 2の表面は光電変換ユニット11内に光を閉じ込めるた 凹凸の商低差が大き過ぎて凹部と凸部の角度が鋭くなれ 体接合の形成かうまくいかず、光虹変換装置の開放端電 ことから、光反射性金属膜102の表面凹凸状態のパラ メータには、遠切な範囲が存在することがわかる。すな の高低差を有し、かつ凹凸のピッチ/高低差の比率が1

【0057】 (実施例6) 図3を参開して説明された本 **素201~203および2·11~213が、実施例1の** 対応する要素101~103および111~113と同 2 1 2 の 膜厚は、3.0 μ m の厚さに 設定された。 後方 **換图222、およびp型图223を含んでいる。非晶質** 第2の光電変換ユニット22上には、実施例1の場合と 発明の第3の実施の形態に対応して、実施例6としてタ ンデム型光電変換装置が作製された。この実施例7のタ ンデム型光電変換装图においては、ガラス基板1上の要 様に形成された。ただし、結晶質シリコン系光電変換層 前方光電変換ユニットとしての第2のユニット22かさ **頭次積層されたn型層221、非晶質シリコン系光電変** 光電変換ユニットとしての第1のユニット21上には、 光電変換層222の厚さは、300mmに設定された。 らに積層された。この第2の光電変換ユニット22は、 同様に、透明前面電極2と櫛型Ag電極3か形成され 【0058】このような実施例6による非晶質/結晶質 型のタンデム型シリコン系海膜光電変換装置に対して入 **線因子が13.5%、そして変換効率が13.6%であ** 1. 42V、短格電流密度が13.0mA/cm<sup>2</sup>、曲 **村光4としてAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>の光** 量で照射したときの出力特性としては、開放磁電圧が

【0059】以上のように、本発明によれば、商い光閉 じ込め効果と高い開放蟷電圧を兼ね備えたシリコン系薄 模光電変換装置を提供することができ、シリコン系薄膜 光電変換装置の低コスト化と高性能化に大きく貢献する

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態によるシリコン系薄 **英光電変換装置を説明するための模式的な断面図であ**  【図2】本発明の第2の実施の形態によるシリコン系薄 **算光電変換装置を説明するための模式的な断面図であ**  【図3】本発明の第3の実施の形態による非晶質/結晶

【図4】本発明の第4の実施の形態による非晶質/結晶 質型のタンデム型シリコン系消膜光電変換装配を説明す 質型のタンデム型シリコン系薄膜光電変換装配を説明す 5 ための模式的な断面図である。

20倍の範囲内にあることがより好ましい。

【図5】本発明の実施例によるいくつかの光電変換装置 こおける外部量子効率の光波長依存性を示すグラフであ るための模式的な断面図である。

[符号の説明]

1:ガラス等の基板

2:透明等電性酸化膜

3: 模型金属電極

4: 照射光

0、20:裏面電極

1、21:結晶質シリコン系光電変換ユニット

22:非晶質シリコン系光電変換ユニット

01、201:Ti等の金属膜

. 0 3、2 0 3:Z n 0 等の透明等電性酸化膜 102、202:AB等の金属膜

112、212:結晶質シリコン系光電変換層 . 11、211、221:1 | | | | |

222:非晶質シリコン系光電変換層

113、213、223:逆導電型層 IA、2A:下地電極の上表面

1B、2B:結晶質シリコン系光電変換ユニットの上表

8

